

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

164 N. 43

(54) THERMAL TRANSFER TYPE FILM RIBBON

(11) 60-204387 (A) (43) 15.10.1985 (19) JP
(21) Appl. No. 59-62600 (22) 29.3.1984
(71) FUJI KAGAKU SHIKOUGIYOU K.K. (72) KIMIHIKO NAKAYAMA(1)
(51) Int. Cl.⁴ B41J31/12, B41J31/00, B41M5/26

PURPOSE: To provide the titled film ribbon prevented from sticking or slipping, wherein a thermally-transferrable ink layer is provided on one side of a film base, and a sticking-preventing-layer comprising a styrene-butadiene copolymer as an effective constituent is provided on the other side.

CONSTITUTION: The thermally transferrable ink layer is provided on one side of the film base (e.g., a polyester film base), and the sticking-reventing layer comprising a styrene-butadiene copolymer as an effective constituent is provided on the other side to obtain the desired film ribbon.

(54) INK JET RECORDING PAPER

(11) 60-204390 (A) (43) 15.10.1985 (19) JP
(21) Appl. No. 59-61915 (22) 29.3.1984
(71) MITSUBISHI SEISHI K.K. (72) SHIGEHICO MIYAMOTO
(51) Int. Cl.⁴ B41M5/00, D21H1/10, D21H1/22

PURPOSE: To provide the titled recording paper for multicolor recording, high in density of images and characters and having clear color tones, by using an ink-receiving layer comprising synthetic ultrafine silica obtained by a vapor phase method, in an ink jet recording paper comprising one or more ink-receiving layers on a base.

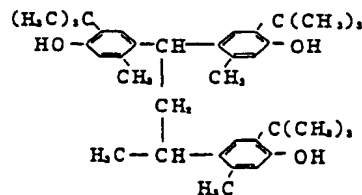
CONSTITUTION: One or more ink-receiving layers comprising synthetic ultrafine silica (e.g., silica having a specific surface area according to the BET method of not lower than 100m²/g) obtained by a vapor phase method in an amount of, e.g., 0.5~20g/m², preferably, 1~10g/m², are provided on the base through an aqueous adhesive, followed by applying a pigment when necessary, to obtain the desired recording paper.

(54) THERMAL RECORDING SHEET

(11) 60-204391 (A) (43) 15.10.1985 (19) JP
(21) Appl. No. 59-61008 (22) 30.3.1984
(71) HOKUETSU SEISHI K.K. (72) YUKIO HOSHINO(4)
(51) Int. Cl.⁴ B41M5/18

PURPOSE: To provide a thermal recording sheet enhanced in stability of a color forming part, wherein a layer comprising tris(methylhydroxy-t-butylphenyl)butane as a stabilizer is provided between a thermal color forming layer and a base.

CONSTITUTION: A layer comprising 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenyl)butane of the formula is provided between a thermal color forming layer and a base, in a thermal recording sheet wherein a thermal color forming layer comprising a phenolic compound, e.g., 4,4'-isopropylidenediphenol, as a color developer for developing the color of a colorless or light-colored electron-donative color forming substance, e.g., 3-N-methyl-N-cyclohexylamino-6-methyl-7-anilinofluoran, when being heated.



⑫ 公開特許公報(A)

昭60-204390

⑤ Int.Cl.⁴B 41 M 5/00
D 21 H 1/10
1/22

識別記号

庁内整理番号

6771-2H
7921-4L
7921-4L

④ 公開 昭和60年(1985)10月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 インクジェット記録用紙

⑦ 特 願 昭59-61915

⑧ 出 願 昭59(1984)3月29日

⑦ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑦ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

⑦ 代 理 人 本 木 正 也

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録用紙

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に、1層以上のインク受層を設けてなるインクジェット記録用紙に於いて、該インク受層に少なくとも気相法による合成超微粒子状シリカを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

2. 合成超微粒子状シリカのBET法による表面積が100 m²/g以上である特許請求の範囲第一項記載のインクジェット記録用紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクを用いて記載する記録用シートに関するものであり、特にシート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、インクの吸収速度が速かつ光沢の改善された、多色記録に適したインクジェット記録用シートに関するものである。

近年、インクジェット記録方式は高速、低騒音、

多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい及び現像、定着が不要である等の特徴として、漢字を含む各種図形及びカラー画像等のハードコピー装置をはじめ、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は通常の多色印刷によるものに比較して遜色なく、作成部数が少ない場合には通常の製版方式によるより安価なことからインクジェット記録方式を多色印刷やカラー写真印画用の分野にまで応用する試みがなされている。

一般の印刷に使用される上質紙やコート紙及び写真印画紙のベースとして使用される、いわゆるバライタ紙等はインクの吸収性が著しく劣るため、インクジェット記録用に使用した場合、インクが長時間表面に残り、装置の一部に触れたり、取扱者が触れたり連続して排出されたシートが重なったりして、記録面がこすられ、残留インクで画像が汚れる。また、高密度画像部や多色記録で同一の場所に2～4色のインクドロップレットが重なった場合は、インクの量が多く、インクが

吸収されないまま混合し、あるいは流れ出すなどの問題があり、実用性はない。

つまり、当該記録用シートとしては、濃度の高い、色調の鮮明な画像が得られ、しかもインクの吸収が早くてインクの流れ出しがないことは勿論、印画直後に触れても汚れないことに加えて、該記録用シート面上でのインクドットの横方向への拡散を抑制し、にじみのない解像度の高い画像が得られることを同時に要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの前紙に表面加工用の塗料を混濁させてなるインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭55-5830号には支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔

- 3 -

料が特開昭55-51583に開示され、又、特公昭53-790には微粉ケイ酸を塗布した光学読取りバーコード印刷用紙が開示されている。

この様な合成シリカや他の白色微粉末の層を表面に設けることにより解像度、色彩性、色濃度、吸収性、真円性、等は大幅に改良されるが、これら非膨質シリカや微粉ケイ酸は、合成無定形シリカとも呼ばれ、これを製造するときの製造方法や製造条件等によって、インクジェット適性としての吸収能力や色濃度、色再現性に大きな差のあることがわかった。

本発明者らは、そこで合成無定形シリカの物性とインクジェット適性との関係を鋭意研究した結果、合成無定形シリカのうち、乾式法あるいは気相法と言われる四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作った超微粒子状シリカで且つ、BET法で測定した表面積が100 m^2/g 以上のものがインク画像の色濃度及び色再現性に特に優れていることを見出し、本発明を成したものである。

以下に本発明について詳細に説明する。本発明

- 5 -

料として非膨質シリカ粉末を使った例が開示され、特開昭55-146786号には水溶性高分子塗布層を設けたインクジェット記録用紙が開示されている。更に、特開昭55-11829号では2層以上の層構成を有し、最表層のインク吸収性を1.5乃至5.5ミリメートル/分とし、第2層のインク吸収性を5.5乃至60.0ミリメートル/分とすることでインクドットの広がり、吸収速度を調整する方法が開示されている。

しかしながら、特開昭52-53012号に代表されるような技術思想は、インク吸収性のある程度犠牲にして解像度を得ようとするものであり、また特開昭53-49113号に代表されるような技術思想はインク吸収性、解像度はある程度得られるもののインクが紙層深く浸透してしまうことでインク濃度が出にくい欠点を有し、どちらも多色インクジェット記録用紙としては不満足なものである。

そこでこれらの欠点を改良する方法として、非膨質シリカ粉末を塗布したインクジェット記録用

- 4 -

でインク受理層とは、木材パルプを主体として合成無定形シリカを抄き込み抄造したシートをそのまま記録媒体とする場合はそのシート全体がインク受理層となり、またサイズを効かした紙や合成樹脂フィルムを支持体として、その上に合成無定形シリカ及び接着剤から成る塗層を設けたシートを記録媒体とする場合はその塗層がインク受理層となる。つまりインク液を受とめ吸収する空隙を持つ層にインクジェット記録を行う場合にその表面をインク受理層と云うものである。

本発明で云う合成無定形シリカとは、乾基基準で SiO_2 93%以上、 Al_2O_3 約5%以下、 Na_2O 約5%以下の湿式法による微粉シリカ、いわゆるホワイトカーボンやシリカゲル、乾式法による超微粉シリカ等を指す。

つまり、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解や、イオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させその生成条件をかえることによって数ミリミクロンか

- 6 -

ら10ミリミクロン位の粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ素化合物及び四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る、いわゆる乾式法シリカ等がある。

本発明で使用する気相法による合成超微粒子状シリカとは、上記各種製造法のうちの乾式法シリカを指し、市販されている製品としてはアエロジル（デグサ社）が該当する。該乾式法合成超微粒子状シリカのインク受理層への含有量は0.5～2.0g/m²、好ましくは1～1.0g/m²である。

本発明で云うBET法とは気相吸着法による粉体の表面積測定法の1つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、すなわち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法がもっとも多く使われている。多分子吸着の等温線を表わすのに

- 7 -

μm～300μmのものが多く使用される。又、該フィルムとインク受理層の接着を改善するための層があってもよい。

これらの支持体上にインク受理層を形成するには、前述の乾式法シリカとそれを支持体に接着させるための水性接着剤及び必要なら通常使用される白色顔料から成る。

乾式法シリカと併用出来る白色顔料としては通常使用される炭酸カルシウム、カオリン（白土）、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ケイソウ土、湿式法ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミナ、リトボン等の無機顔料及び尿素樹脂やポリスチレン樹脂を素材とするプラスチックピグメントと呼ばれる、有機顔料等がある。

接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエ

最も著名なもの、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式にもとずいて吸着量を求め吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

本発明で用いられる支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質が用いられる。その材質に特に制限はなく、適度のサイジングを施した紙やポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等のフィルムが使用出来る。これら紙には填料が含まれても、また熱可塑性樹脂フィルムは、固体顔料を含まない透明フィルムであっても、あるいは白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色フィルムであってもよい。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用可能である。これら支持体の厚みについても特に制限はないが、通常10

- 8 -

セルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジェン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体ポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等合成樹脂系接着剤が用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2部～50部、好ましくは5部～30部が用いられるが顔料の結着に十分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし100部以上の接着剤を用

いると接着剤の造膜により本発明の空孔分布曲線のピークをずらす場合もあり、あまり好ましくない。

更に必要ならば顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、着色剤等を適宜配合することは何ら差しつかえない。本発明で支持体上に設けるインク受理層を顔料塗液等を塗抹して形成する場合には、塗工機として一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー等いづれも適用出来る。更に支持体が紙の場合には抄紙機上のサイズプレス、ゲートロール、装置などを適用することも可能である。支持体上にインク受理層を設けただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。

- 11 -

10-700)でマゼンタ、シアン、イエロー、ブラックの4色をベタ印字し、その色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定した。

実施例1

湿水度380%のLBKP90部、湿水度410%のNBKP10部からなるパルプスラリーに填料としてタルクを10部、添加し、ロジンサイズ剤0.3部、バンド2.2部を加えて長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で酸化澱粉を固形分で2.8g/m²附着させ製造したコート原紙に顔料として湿式法合成シリカ80部、重質炭酸カルシウム20部からなるスラリーに接着剤としてポリビニルアルコール13部を加え、消泡剤、流動変性剤、防霉剤、硬化剤等を適宜加えた塗料を固形分で10g/m²になるようにエアナイフコーターで塗抹し、ベース紙とした。

ポリビニルアルコールの濃度4%及び気相法合成超微粒子状シリカ(日本アエロジル社製アエロジル200表面積200m²/g)4%から成る塗布液を作り、上記ベース紙の塗層の上にエアナイフコーターで固型分5g/m²になるように塗布乾燥した。次

- 13 -

以下に本発明の実施例を挙げて説明するがこれらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

尚実施例中の諸インクジェット適性は、以下の測定方法によった。

(1) インク吸収速度

インクジェットプリンター(シャープ社製カラーイメージプリンターIO-0700)の赤印字部(シアン+イエロー)をベタ印字直後にペーパー押えロールに接触させ(約1秒後)、汚れが出るか出ないかで判定。

(2) インク吸収能力

同じインクジェットプリンターのベタ印字部境界の滲み出し程度によって判定。

(3) ドット径

同じプリンターの黒色インクのドットの面積を測定し、真円と仮定してその直径として算出した値を用いた。(μmφ)

(4) 色濃度

カラーインクジェットプリンター(シャープ、

- 12 -

いで軽くスーパーカレンダー掛けをして、実施例1の記録用紙とした。

また比較のために、上記気相法合成超微粒子状シリカを湿式法合成シリカ(日本シリカ社製、ニップシールE220A表面積130m²/g)に置き換えた他は実施例1と全く同様に調整したものを比較例1とし、合成シリカを全く使わず、ポリビニルアルコールのみを上記ベース紙の上に固型分2.5g/m²になるように塗抹したものを比較例2の記録用紙とした。

実施例2～5

坪量63g/m²、ステキヒトサイズ22秒のコート原紙に合成無定形シリカ(富士デビソン社製サイロイド404)100部及び乾式法合成超微粒子状シリカ(日本アエロジル社製アエロジルMOX170表面積170m²/g)を各々10部、30部、60部、150部更に接着剤(クラレ社製PVA117)30部を濃度18%に分散し、消泡剤を加えてよく攪拌して塗液を調製した。

これを片面に固型分15g/m²になるように塗

布乾燥し
を平滑に
実施例1
更に、
シル社製
加した付
記録用紙
上記紙
った他紙
の記録用
これ
を評価し

表1
む実施
含まな
とが認
表面積
より劣
添加が

布乾燥し、次いでスプレーレンダーを掛けて表面を平滑にして、各々実施例2、実施例3、実施例4、実施例5の記録用紙とした。

更に、上記乾式法合成超微粒子状シリカをアエロジル社製 表面積 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ (日本アエロジルMOX80) に換えて100部添加した他は全く同様にして作ったものを実施例6の記録用紙とした。

上記乾式法合成超微粒子状シリカを全く加えなかった他は実施例と同様にして作ったものを比較例3の記録用紙とした。

これらの記録用紙について、インクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

表 1

項目	色 濃 度 (O. D.)					ドット径 (μm)	インク 吸収 速度	インク 吸収 能力
	マゼンタ	シア	イン	イエロー	ブラック			
記録用紙								
実施例 1	0.89	0.95	0.81	0.91	0.91	230	○	○
実施例 2	0.93	0.98	0.88	0.96	0.96	222	○	○
実施例 3	1.00	1.16	0.92	1.02	1.02	220	○	○
実施例 4	1.03	1.20	0.99	1.06	1.06	215	○	○
実施例 5	1.10	1.26	0.99	1.08	1.08	210	○	○
実施例 6	0.98	1.02	0.90	0.99	0.99	225	○	○
比較例 1	0.75	0.72	0.61	0.77	0.77	233	○	△○
比較例 2	0.74	0.73	0.65	0.77	0.77	205	△	△○
比較例 3	0.78	0.77	0.60	0.81	0.81	218	○	○

表1に示した如く、気相法超微粒子状シリカを含む実施例1～6は、気相法、以外のシリカだけしか含まない比較例に比し色濃度が極めて優れていることが認められる。また、気相法超微粒子状シリカで表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の実施例6は実施例4,5より劣り、同等の効果を発揮するには、より多量の添加が必要であることが判る。